

506,584

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/074506 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07D 303/04, 301/12, B01J 29/89 (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO,Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02288
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 4-Sep-04  
特願2002-56907 2002 年 3 月 4 日 (04.03.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部川 弘明 (ABEKAWA,Hiroaki) [JP/JP]; 〒260-0021 千葉県千葉市 中央区新宿 1-23-8 Chiba (JP). 石野 勝 (ISHINO,Masaru) [JP/JP]; 〒299-0245 千葉県 袖ヶ浦市 蔵波台 2-18-9 Chiba (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE

(54) 発明の名称: プロピレンオキシドの製造方法

(57) Abstract: A method for producing propylene oxide, characterized in that it comprises reacting propylene with hydrogen peroxide in the presence of an organic solvent and a crystalline titanosilicate catalyst which has an MWW structure and contains titanium having been introduced during crystallization.

(57) 要約: 結晶化時にチタンを導入したMWW構造をもつ結晶性チタノシリケート触媒及び有機溶媒の存在下、プロピレンと過酸化水素を反応させることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法。

WO 03/074506 A1

## 明 細 書

### プロピレンオキサイドの製造方法

#### 5     技術分野

本発明は、過酸化水素を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する方法に関するものである。更に詳しくは、該反応を特定のMWW構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒を用いて有機溶媒の存在下に行うことにより、効率的にプロピレンオキサイドを製造する方法  
10    に関するものである。

#### 背景技術

過酸化水素を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する方法としてはTS-1触媒を用いる方法が知られている（例えば、特公平4-5028号公報）。TS-1触媒とは、IZA（国際ゼオライト学会）の構造コードでMFI構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒である。  
15    また、TS-1触媒を用いる場合、メタノール溶媒が適した溶媒であることが知られている（例えば、Journal of Catalysis 129, 159, (1991)）。

20    また、MWW構造を持つ結晶性チタノシリケート（以下Ti-MWWと呼称する）触媒を用いて過酸化水素を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する方法としては、結晶化後にチタン（以下Tiと呼称する）を導入したTi-MWW触媒を用いる方法が知られている（例えば、米国特許第6114551号）。

25    また、結晶化時にTiを導入したTi-MWW触媒を用いて過酸化水素を媒体としてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する方法としては、水溶媒すなわち過酸化水素水溶液中でプロピレンオキサイドを製造する方法がある（平成12年度次世代化学プロセス技術開発・

ノンハロゲン化学プロセス技術開発成果報告書、261-268、(2001))。

しかし、従来知られている製造方法においては十分な触媒活性は得られていない。

5

### 発明の開示

本発明の目的は、過酸化水素を使用してプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する方法であって、効率的にプロピレンオキサイドを製造する方法を提供することにある。

- 10     すなわち、本発明は結晶化時にチタンを導入して調製されたMWW構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒及び有機溶媒の存在下、プロピレンと過酸化水素を反応させることを特徴とするプロピレンオキサイドの製造方法に係るものである。

### 15     発明を実施するための最良の形態

本発明で使用されるMWW構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒は、I Z A (国際ゼオライト学会) の構造コードで一般にT i -MWW触媒あるいはT i -MCM-22触媒の名称で知られている。

- 20     MWW構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒の一般的な調製方法は以下のとおりである。

、     ケイ素(以下S i と呼称する)化合物及びT i 化合物を構造規定剤の存在下に加水分解してゲルを調製する。得られたゲルを水熱合成等により水存在下で加熱処理を行い、層状の結晶前駆体を調製する。層状の結晶前駆体を焼成により結晶化してMWW構造を持つ結晶性チタノシリケートを調製する。

- 25     あるいは、S i 化合物、アルミニウム(以下A l と呼称する)化合物又はホウ素化合物のようなT i 以外の化合物を用い、上記の方法に従って調製を行い、一旦MWW構造を持つ結晶性メタロシリケート触媒を前駆体として調製した後、T i の代わりに導入したT i 以外の化合物をT i で置換することによりMWW

構造を持つ結晶性チタノシリケートを調製することもできる。

ただし、後者の方法の場合、結晶性チタノシリケート触媒が粒子内に有しているミクロ細孔構造の細孔径が小さいため、結晶化後に細孔内の結晶構造にTiを導入することは難しい。そのため、置換により細孔内の結晶構造にTiを導入するには、一旦調製したMWW構造を持つ結晶性メタロシリケート触媒の結晶の層間を開いて、結晶構造を崩してからTiで置換した後、再度結晶化する必要がある。

本発明に用いられる触媒は、結晶化時にTiを導入することが重要である。Ti-MWW触媒の結晶化時にTiを導入することにより、細孔内の結晶構造にTiを導入することが可能になる。その結果、Tiを含むMWW構造をもち、且つ、そのTiが粒子内の細孔の中にも存在するTi-MWW触媒が調製できる。

すなわち、本発明における結晶化時の意味は、Ti-MWW触媒の結晶化時であり、触媒の調製過程で生成したTi以外の結晶性メタロシリケート触媒の結晶化時のことではない。従って、例えば、一旦調製したMWW構造を持つ結晶性メタロシリケート触媒の結晶の層間を開いて、結晶を崩してからTiで置換した後、再度結晶化して調製した触媒は、本発明の意図する触媒である。

結晶化時にTiを導入してMWW構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒を調製する方法の具体例としては、下記の方法をあげることができる。

すなわち、Chemistry Letters 774, (2000)に記載のチタンアルコキサイドを用いて水熱合成する方法、又は第88回触媒討論会A予稿集154, (2001)に記載のチタンアルコキサイドを用いてドライゲルコンバージョン法を用いて合成する方法が知られている。あるいは、触媒 44, 6, 468, (2002)に記載のように、一度結晶化させた後、層間を開いて結晶を崩した後Tiを導入して再度結晶化するポストシンセシス法も結晶化時にTiを導入するため、細孔内までTiを導入する事が可能であり、好ましい調製方法である。

また、Alを用いて調製したTi-MWW触媒は、残存Alによる酸点がブ

ロピレンオキサイドの逐次反応を促す恐れがあるため、Al化合物を用いずに調製したTi-MWW触媒が好ましい。

触媒がMWW構造を持つことは、米国特許第4954325号に記載されているように、X線回折分析により確認できることが知られており、Chemical Communication 897, (2001)にはMWW構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒のX線回折分析の結果が記載されている。また、触媒が結晶性チタノシリケート触媒であることは紫外可視スペクトル分析により確認できる。

本発明においては有機溶媒存在下に反応を行う。使用される有機溶媒としては、アルコール（メタノール、t-ブタノール等）、ケトン化合物（アセトン等）、エーテル化合物（1,4-ジオキサン等）、エステル化合物（酢酸メチル、酢酸エチル等）、ニトリル化合物（アセトニトリル、プロピオニトリル等）、炭化水素（n-ヘプタン、トルエン等）、ハロゲン化炭化水素（1,2-ジクロロエタン等）等の有機化合物があげられる。好ましい有機溶媒はニトリル化合物である。ニトリル化合物としてはアセトニトリルが好ましい。

本発明に用いられる有機溶媒は、本発明の効果を損ねない範囲で有機溶媒以外の化合物と組合せて使用することができる。有機溶媒以外の化合物の例としては水、二酸化炭素があげられる。有機溶媒以外の化合物は、液体の状態でも有機溶媒と組合せることもできるし、超臨界状態で有機溶媒と組合せることもできる。

有機溶媒（A）と有機溶媒以外の化合物（B）の比（（A）／（B））は、重量比で10／90～100／0が一般的である。

過酸化水素の供給方法としては、予め製造した過酸化水素溶液を供給する方法、あるいは反応系内で過酸化水素を合成して供給する方法があげられる。反応系内で過酸化水素を合成する方法としては、水素および酸素から、系内でPd（パラジウム）、Au（金）等の過酸化水素を合成する遷移金属触媒をTi-MWW触媒に担持あるいは混合して使用することにより、過酸化水素を合成する方法があげられる。

予め製造した過酸化水素溶液を供給する場合、過酸化水素溶液中の過酸化水素の濃度は0.1～70重量%が一般的である。また、過酸化水素溶液としては、過酸化水素水溶液あるいは過酸化水素、水、有機溶媒の混合溶液があげられる。

- 5 本発明において、プロピレンと過酸化水素のエポキシ化反応は、通常0℃ないし150℃の温度、及び通常0.1MPaから20MPaの圧力下で行われる。

反応方法としては、固定床流通反応方式あるいはスラリー反応方式があげられる。

## 10 実施例

### 実施例1

- Chemistry Letters 774, (2000)に記載の方法に従い調製したICP発光分析によるTi含量が1.1重量%のTi-MWW触媒を用いて反応を行った。すなわち、60% $H_2O_2$ 水溶液（三菱化学製）とアセトニトリルと純水を用い、 $H_2O_2$ ：5重量%、水：47.5重量%、アセトニトリル：47.5重量%溶液を調製した。調製した溶液12gと粉砕したTi-MWW触媒0.010gを50mlステンレスオートクレーブに充填した。次にオートクレーブを氷浴上に移し、液化プロピレン10gを充填した。さらに窒素で2MPa-Gまで昇圧した。オートクレーブを40℃の湯浴に入れ、内温がおよそ35℃になる5分後を反応開始とした。反応開始1時間後、オートクレーブを湯浴から取り出し、サンプリングを行った。サンプリング開始時の圧力は3MPa-Gであった。分析はガスクロマトグラフィを用いて行なった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は0.463 mol $\cdot$ h $^{-1}$  $\cdot$ g $^{-1}$ であった。プロピレン基準のプロ
- 20
- 25 ビレンオキサイド選択率は99.9%であった。

### 実施例2

実施例1で用いたTi-MWW触媒0.011gと、 $H_2O_2$ 水溶液とアセトニトリルと純水を用い調製した溶液12g（ $H_2O_2$ ：5重量%、水：47.

5 重量%、アセトニトリル：47.5重量%)と液化プロピレン10gを実施例1と同様にオートクレーブに充填した。窒素で1MPa-Gまで昇圧し、湯浴の代わりにアルミニウム製ブロックバスを用いて70℃で実施例1と同様の手順で触媒評価試験を行った。サンプリング開始時の圧力は3MPa-Gであった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は0.973 mol・h<sup>-1</sup>・g<sup>-1</sup>であった。プロピレン基準のプロピレンオキサイド選択率は98.5%であった。

### 実施例3

実施例1で用いたTi-MWW触媒0.010gと、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液とアセトンと純水を用い調製した溶液12g (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：5重量%、水：47.5重量%、アセトン：47.5重量%)と液化プロピレン10gを実施例1と同様にオートクレーブに充填した。窒素で2MPa-Gまで昇圧し、湯浴の代わりにアルミニウム製ブロックバスを用いて40℃で実施例1と同様の手順で触媒評価試験を行った。サンプリング開始時の圧力は3MPa-Gであった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は、0.230 mol・h<sup>-1</sup>・g<sup>-1</sup>であった。プロピレン基準のプロピレンオキサイド選択率は98.4%であった。

### 実施例4

触媒 44, 6, 468-470, (2002)に記載の方法に従い調製したICP発光分析によるTi含量が2重量%のTi-MWW触媒を用いて反応を行った。Ti-MWW触媒0.010gと、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液とアセトニトリルと純水を用い調製した溶液12g (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：5重量%、水：47.5重量%、アセトニトリル：47.5重量%)と液化プロピレン10gを用い、湯浴の代わりにアルミニウム製ブロックバスを用いて40℃で実施例1と同様の手順で触媒評価試験を行った。サンプリング開始時の圧力は3MPa-Gであった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は0.684 mol・h<sup>-1</sup>・g<sup>-1</sup>であった。プロピレン基準のプロピレンオキサイド選択率は99.4%であった。

## 実施例 5

実施例 1 で用いた Ti-MWW 触媒 0.010 g と、 $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液とアセトニトリルと純水を用い調製した溶液 12 g ( $\text{H}_2\text{O}_2$  : 5 重量%、水 : 47.5 重量%、アセトニトリル : 47.5 重量%) を 50 ml ステンレスオートクレーブに充填した。次にオートクレーブ内をガス状プロピレンで置換した後、  
5 予めオートクレーブが 40℃ になるように加熱したアルミニウム製ブロックバス上に移し、攪拌を開始した。攪拌の開始と同時に、予め減圧弁により 0.7 MPa-G に調整したガス状プロピレンを供給することにより反応圧を 0.7 MPa-G に保持しながら反応を開始した。反応開始 3 時間後サンプリングを行  
10 った。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は 0.270 mol · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> であった。プロピレン基準のプロピレンオキサイド選択率は 99.6% であった。

## 実施例 6

実施例 1 で用いた Ti-MWW 触媒 0.010 g と、 $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液とプロピ  
15 ピオニトリルと純水を用い調製した溶液 12 g ( $\text{H}_2\text{O}_2$  : 5 重量%、水 : 47.5 重量%、プロピオニトリル : 47.5 重量%) と液化プロピレン 10 g を実施例 1 と同様にオートクレーブに充填した。窒素で 2 MPa-G まで昇圧し、湯浴の代わりにアルミニウム製ブロックバスを用いて 40℃ で実施例 1 と同様の手順で触媒評価試験を行った。サンプリング開始時の圧力は 3 MPa-G  
20 G であった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は、0.370 mol · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> であった。ガスクロマトグラフィで検出されたプロピレン由来の化合物はプロピレンオキサイドのみであり、プロピレングリコール等の副生物は検出されなかった。

## 実施例 7

25 実施例 1 で用いた Ti-MWW 触媒 0.010 g と、 $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液と 1, 2-ジクロロエタンと純水を用い調製した溶液 12 g ( $\text{H}_2\text{O}_2$  : 5 重量%、水 : 47.5 重量%、1, 2-ジクロロエタン : 47.5 重量%) と液化プロピレン 10 g を実施例 1 と同様にオートクレーブに充填した。窒素で 2 MPa



ーGまで昇圧し、湯浴の代わりにアルミニウム製ブロックバスを用いて40℃で実施例1と同様の手順で触媒評価試験を行った。サンプリング開始時の圧力は3MPaーGであった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は $0.273 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。プロピレン基準の  
5 準のプロピレンオキサイド選択率は97.3%であった。

#### 実施例8

実施例1で用いたTi-MWW触媒0.010gと、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液とトルエンと純水を用い調製した溶液12g（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：5重量%、水：47.5重量%、トルエン：47.5重量%）と液化プロピレン10gを実施例1と同様にオートクレーブに充填した。窒素で2MPaーGまで昇圧し、湯浴の代わりにアルミニウム製ブロックバスを用いて40℃で実施例1と同様の手順で触媒  
10 評価試験を行った。サンプリング開始時の圧力は3MPaーGであった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は $0.290 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。プロピレン基準のプロピレンオキサイド選択率は98.0%であった。  
15

#### 比較例1

Journal of Catalysis 130, 1, (1991)に記載されている方法に従い調製したICP発光分析によるTi含量が1.3重量%のTS-1触媒を用い、アセトニトリルの代わりにメタノールを用いた以外は実施例1の方法に従って反応を行った。単位触媒重量あたりのプロピレン  
20 オキサイド生成活性は $0.165 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。プロピレン基準のプロピレンオキサイド選択率は95.8%であった。

#### 比較例2

実施例1で用いたTi-MWW触媒0.010gと、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液と純水を用い調製した溶液12g（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：5重量%、水：95重量%）と減圧弁により0.7MPaーGに調整されたガス状プロピレンを用い、実施例4と同様の  
25 手順で触媒評価試験を行った。反応開始3時間後の生成物を分析した結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキサイド生成活性は $0.057 \text{ mol} \cdot \text{h}$

$-1 \cdot g^{-1}$ であった。プロピレン基準のプロピレンオキサイド選択率は86.8%であった。

#### 産業上の利用可能性

- 5     以上説明したとおり、本発明によれば、MWW構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒及び有機溶媒の存在下に過酸化水素とプロピレンを反応させることにより効率的にプロピレンオキサイドを製造する方法を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 結晶化時にチタンを導入したMWW構造をもつ結晶性チタノシリケート触媒及び有機溶媒の存在下、プロピレンと過酸化水素を反応させることを特徴とするプロピレンオキサイドの製造方法。
- 5 2. 有機溶媒がニトリル化合物である請求の範囲第1項記載の方法。
3. MWW構造を持つ結晶性チタノシリケート触媒が、アルミニウムを用いずに調製されたMWW構造を持つチタノシリケート触媒である請求の範囲第1項記載の方法。
- 10 4. プロピレンのエポキシ化反応系内で合成した過酸化水素を反応に用いる請求の範囲第1項記載の方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02288

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07D303/04, 301/12, B01J29/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07D303/04, 301/12, B01J29/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | US 6114551 A (MOBIL OIL CORP.),  | 1-4                   |
| Y         | 05 September, 2000 (05.09.00),<br>All references<br>& WO 01/24926 A1   | 1-4                   |
| P, X      | JP 2002-102709 A (Shimada Denko Kabushiki Kaisha),<br>09 April, 2002 (09.04.02),<br>All references<br>(Family: none)   | 1-4                   |
| Y         | US 6106797 A (BASF AG),<br>22 August, 2000 (22.08.00),<br>All references; particularly, columns 7 to 8;<br>examples 3, 4; column 1, lines 25 to 27<br>& JP 2000-506060 A & EP 0883439 A1<br>& WO 97/31711 A1 | 1-4                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 May, 2003 (21.05.03).Date of mailing of the international search report  
03 June, 2003 (03.06.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PCT/JP03/02288

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | WU, P.; TATSUMI, T.; KOMATSU, T.; YASHIMA, T., Hydrothermal synthesis of a novel titanosilicate with MWW topology. Chemistry Letters, 2000, No.7, pages 774 to 775                                   | 1-4                   |
| Y         | WU, P.; TATSUMI, T., Extremely high trans selectivity of Ti-MWW in epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide. Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom), 2001, No.10, pages 897 to 898 | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07D303/04, 301/12, B01J29/89

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07D303/04, 301/12, B01J29/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X               | US 6114551 A (MOBIL OIL CORPORATION) 2000. 09. 05                | 1-4              |
| Y               | 全文献を参照。<br>& WO 01/24926 A1                                      | 1-4              |
| PX              | JP 2002-102709 A (昭和電工株式会社) 2002. 04. 09<br>全文献を参照。<br>(ファミリーなし) | 1-4              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 05. 03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵

4P

9164

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | US 6106797 A (BASF AG) 2000. 08. 22<br>全文献、特に、第 7 - 8 のEXAMPLE 3, 4、第 1 欄第25-27行などを参<br>照。<br>& JP 2000-506060 A<br>& EP 0883439 A1<br>& WO 97/31711 A1   | 1-4              |
| Y                     | WU, P. ; TATSUMI, T. ; KOMATSU, T. ; YASHIMA, T.<br>Hydrothermal synthesis of a novel titanosilicate with<br>MWW topology.<br>Chemistry Letters, 2000, No. 7, p. 774-775                                    | 1-4              |
| Y                     | WU, P. ; TATSUMI, T.<br>Extremely high trans selectivity of Ti-MWW in epoxidation<br>of alkenes with hydrogen peroxide.<br>Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom),<br>2001, No. 10, p. 897-898 | 1-4              |